

**Japan Patent[19]
Yamahon et al.**

**[11]Patent Number: P200179423A
[43]Date of Publication: March 27,2001**

[12]Published Patent Bulletin

[54]EXHAUSTED GAS CLEANING CATALYST

[72] Inventors: Yamahon; Sinsi
both of Kanagawa, Japan

[71] Assignee: 000003997
Nissan Jidousha Kabushiki
Kaisha, Japan

[21] Appl. No.: P2000-210589

[22] Filed: July 8, 2000

[30]Application Priority

[32]July 15,1999

[33]Japan

[31]11-201475

[51] Int. Cl B01J 37/02,B01D
53/34,53/81,53/94,B01J
29/74,37/02,29/80;F01N
3/08,3/24

[74]Agent
Attorney Teiba; Kiken

[57] ABSTRACT

Problem

The invention is intended to provide an exhausted gas cleaning catalyst for efficiently conversion of HC in the

exhausted gas emitted from internal combustion engines at the low temperature stage immediate after the engine starting.

Solution

The invented exhausted gas cleaning catalyst is a monolithic one that composes of a monolithic carrier body of which cross sections of cells are N-orthopolygons (N is a natural number), a hydrocarbon (HC) adsorptive layer of which main composition is zeolite, and a catalytical layer deposited in order and made of noble metals including Palladium and Pt. The HC adsorptive layer is attached to the cells and formed circular holes, that is, a hollow circle on the cross section of cells is formed with the same center as the center of gravity of the N-orthopolygon and a radius R. The catalytical layer occupies some space of the circular hole with radius R and attached circularly to the HC adsorptive layer. The ratio of the shortest distance Rc toward the cell's corner from the center of gravity to the HC adsorptive layer to the shortest distance Rf toward the cell's face from the center of gravity to the HC adsorptive layer, Rc/Rf is smaller than (\leq)1.7.

19Claims, 8 Drawing Figures

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-79423
(P2001-79423A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|--------------|
| B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 | B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 L |
| B 0 1 D 53/34 | Z A B | 29/74 | Z A B A |
| 53/81 | Z A B | 29/80 | A |
| 53/94 | | F 0 1 N 3/08 | A |
| B 0 1 J 29/74 | Z A B | 3/24 | E |

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-210589 (P2000-210589)

(22) 出願日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-201475

(32) 優先日 平成11年7月15日 (1999.7.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 山本 伸司

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基盛

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中のHCを効率良く浄化できる排気ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 セル断面が正N角形 (Nは3以上の自然数) のモノリス担体に、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と、パラジウムや白金等の貴金属を含有する触媒成分層とを順次積層した一体構造型排気ガス浄化用触媒である。炭化水素吸着材層は、セル断面において、正N角形の重心を中心とする半径Rの円を形成する空洞を残すようにしてセルに付着される。触媒成分層は、セル断面において、半径Rの空洞の一部を占有するように、炭化水素吸着材層上にほぼ円環状に付着される。重心からセル角に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離R_cと重心からセル辺に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離R_fとの比 (R_c/R_f) が、(R_c/R_f) ≤ 1.7である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セル断面がほぼ正N角形（Nは3以上の自然数を示す）をなすモノリス担体に、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と、パラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する触媒成分層とを順次積層して成る一体構造型排気ガス浄化用触媒であって、

上記炭化水素吸着材層は、上記セル断面において、該正N角形の重心を中心とする半径Rの円を形成する空洞を残すようにして上記セルに付着し、

上記触媒成分層は、上記セル断面において、上記半径Rの空洞の一部を占有するように、上記炭化水素吸着材層上にはほぼ円環状に付着し、

上記重心からセル角に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離Rcと上記重心からセル辺に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離Rfとの比（Rc/Rf）が、 $(Rc/Rf) \leq 1.7$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記正N角形がN=3の正三角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（Rc/Rf）が、 $(Rc/Rf) \leq 1.6$ であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記正N角形がN=4の正四角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（Rc/Rf）が、 $(Rc/Rf) \leq 1.3$ であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記正N角形がN=5以上の正多角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（Rc/Rf）が、 $(Rc/Rf) \leq 1.1$ であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記正三角形の面積S3と、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積Sfとの面積比S3/Sfが、 $S3/Sf \geq 1.67$ であることを特徴とする請求項2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記正四角形の面積S4と、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積Sfとの面積比S4/Sfが、 $S4/Sf \geq 1.28$ であることを特徴とする請求項3記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 上記正N角形がN=5以上の正多角形であり、この正多角形の面積SNと、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積SCとの面積比SN/Sfが、 $SN/Sf \geq 1.1$ であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 上記重心からセル辺までの最短距離YとRfとの差（Y-Rf）が $(Y-Rf) \geq 35 \mu m$ を満足する炭化水素吸着材層の体積が、上記モノリス担体全体における炭化水素吸着材層の体積全体の50%以上を占有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 セル断面がほぼ正N角形（Nは3以上の自然数を示す）をなすモノリス担体に、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と、パラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する触媒成分層とを順次積層して成る一体構造型排気ガス浄化用触媒であって、

上記炭化水素吸着材層は、上記セル断面において、該正N角形の重心を中心とする半径Rの円を形成する空洞を残すようにして上記セルに付着し、

上記触媒成分層は、上記セル断面において、上記半径Rの空洞の一部を占有するように、上記炭化水素吸着材層上にはほぼ円環状に付着し、

上記重心からセル角までの距離Xと上記重心からセル辺までの最短距離Yとの比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 40$ であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 上記正N角形がN=3の正三角形であり、上記距離Xと最短距離Yとの比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 25$ であることを特徴とする請求項9記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 上記正N角形がN=4の正四角形であり、上記距離Xと最短距離Yとの比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 10$ であることを特徴とする請求項9記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項12】 上記正N角形がN=5以上の正多角形であり、上記距離Xと最短距離Yとの比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 2$ であることを特徴とする請求項9記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項13】 上記炭化水素吸着材層のゼオライト種は、少なくともSi/2Al比が10～500のH型β-ゼオライトを含むものであることを特徴とする請求項1～12のいずれかの1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項14】 上記ゼオライト種として、H型β-ゼオライトと共に、更にMFI、Y型、USY、モルデナイト、フェリエライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、AlPO₄及びSAPOから成る群より選ばれた少なくとも1種が用いられることを特徴とする請求項13記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項15】 上記炭化水素吸着材層のゼオライトが、鉛（Pd）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、銀（Ag）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、ネオジム（Nd）、リン（P）、ホウ素（B）及びジルコニウム（Zr）から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1～14のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項16】 上記ゼオライトを主成分とする炭化水

素吸着材層に、白金、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種と、セリウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種を金属換算で1～40モル%含むジルコニウム酸化物と、アルミナが含有されることを特徴とする請求項1～15のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項17】 上記触媒成分層に、更に、セリウム、ジルコニウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種を金属換算で1～10モル%含むアルミナと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれた1種を金属換算で1～40モル%含むセリウム酸化物が含有されることを特徴とする請求項1～16のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項18】 上記触媒成分層に、更に、セリウム、ジルコニウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種を金属換算で1～40モル%含むジルコニウム酸化物が含有されることを特徴とする請求項1～17のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項19】 上記触媒成分層が、三元浄化能を有し、且つアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒に係り、更に詳細には、内燃機関のエンジン始動時の排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、自動車等の内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素（以下、「HC」と称す）、一酸化炭素（以下、「CO」と称す）及び窒素酸化物（以下、「NO_x」と称す）のうち、特に、HCを効率良く浄化できる排気ガス浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、内燃機関のエンジン始動時の低温域で大量に排出されるHCを浄化することを目的として、ゼオライトを用いたHC吸着触媒が開発されている。該HC吸着触媒は、三元触媒が活性化していないエンジン始動時の低温域において、大量に排出されるHCを一時的に吸着、保持し、次に排気ガス温度上昇により三元触媒が活性化した時に、HCを徐々に脱離し、しかも浄化するというものである。

【0003】ところで、上記のゼオライトを用いたHC吸着触媒では、排ガス中のHC種分布とゼオライトの有する細孔径との間に相関があるため、最適な細孔径を持つゼオライトを設定する必要がある。従来は、MF I型をメインにし、他の細孔径を有するゼオライト（例えば、USY）をブレンドして細孔径分布を調整していたが、耐久後にはゼオライト種によって細孔径の歪みや吸着・脱離特性が異なるため、排ガスHC種の吸着が不十分であるという問題があった。

【0004】また、三元触媒の貴金属については、従来、白金（Pt）、パラジウム（Pd）やロジウム（Rh）等の貴金属種を同一層に共存させた仕様や、Rh層とPd層を塗り分けた仕様等が提案されていた。例えば、特開平2-56247号公報には、ゼオライトを主成分とする第1層の上に、Pt、PdやRh等の貴金属を主成分とする第2層を設けた排気ガス浄化用触媒が開示されている。

【0005】また、エンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中のHCの低減を目的として、HC吸着材を用いて一時的に貯蔵し、三元触媒が活性化した後脱離させ、三元触媒で浄化する方法が検討されている。かかるHC吸着材を用いた発明としては、例えば、特開平6-74019号公報、特開平7-144119号公報、特開平6-142457号公報、特開平5-59942号公報、特開平7-102957号公報等が開示されているものがある。

【0006】また、特開平6-74019号公報は、排気流路にバイパスを設け、エンジン始動直後のコールド時に排出されるHCをバイパス流路に配置したHC吸着材に一旦吸着させ、その後流路を切換え、下流の三元触媒が活性化した後、排気ガスの一部をHC吸着触媒に通じ、脱離したHCを徐々に後段の三元触媒で浄化するシステムを開示している。

【0007】更に、特開平7-144119号公報では、コールド時に前段の三元触媒に熱を奪わせて中段のHC吸着触媒の吸着効率を向上し、前段の三元触媒活性化後は、タンデム配置した中段のHC吸着触媒を介して後段の三元触媒に反応熱を伝熱し易くし、後段の三元触媒の浄化を促進するシステムを開示している。また、特開平6-142457号公報は、低温域で吸着したHCが脱離する際に、脱離HCを含む排気ガスを熱交換器で予熱し、三元触媒での浄化を促進するコールドHC吸着除去システムを開示している。

【0008】一方、特開平5-59942号公報は、触媒配置とバルブによる排気ガスの流路を切換えることによって、HC吸着材の昇温を緩慢にし、コールドHCの吸着効率を向上するシステムを開示している。特開平7-102957号公報は、後段の酸化・三元触媒の浄化性能を向上するため、前段の三元触媒と中段のHC吸着材の間に空気を供給し、後段の酸化・三元触媒の活性化を促進するシステムを開示している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、ゼオライト層の上に三元触媒層を設けた排気ガス浄化用触媒では、内燃機関の始動直後の排気ガス低温域においてゼオライトに吸着されたHCが、排気ガス温度の上昇に伴い脱離してくる際に、排気ガスがリッチになるため、理論空燃比域での浄化に有効な三元触媒が十分に働かず、HC、CO、NO_xのバランスの良い浄化ができなくなる

という課題がある。また、従来技術では、ゼオライト／三元触媒層のコート層比率につき特別な記載はされていなかったが、本発明者は、HC吸着触媒においては、ゼオライトと三元触媒層の構造が適切でないと、HCの吸着・脱離・浄化のサイクルが有効に行われないうことを知見した。

【0010】一方、上記公報中に記載されたHC吸着材を用いたシステムでは、HC吸着材の耐久性が不十分のため、耐久後にはHC吸着率が低下し、しかも後段の三元触媒が活性化する前にHCが脱離してエミッションを悪化させてしまう。そこで、HC吸着材の吸着効率の向上や脱離遅延化を図るため、高温ガスのバイパス方法や三元触媒暖機のための熱交換器が使用されているが、システム構成が煩雑化するわりには十分な効果が得られず、しかもコストが著しく上昇する。このため、耐久性と吸着効率の高い吸着材が望まれている。

【0011】特に、HC吸着材から脱離するHCの浄化を目的とした三元触媒では、初期から耐久後まで高い浄化性能を維持するため貴金属を多量に使用したり、早期活性化を図るため空気を導入している。従って、使用する貴金属量が少なくても高い性能が得られる触媒が望まれているが、貴金属量を低減すると、耐久性が不十分で、耐久後は低温域での触媒活性や浄化性能が悪化するという課題がある。

【0012】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中のHCを効率良く浄化できる排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と貴金属を含有する触媒成分層とを一体構造型担体に積層し、かかる炭化水素吸着材層の厚さを適切に制御することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、セル断面がほぼ正N角形（Nは3以上の自然数を示す）をなすモノリス担体に、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と、パラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する触媒成分層とを順次積層して成る一体構造型排気ガス浄化用触媒であって、上記炭化水素吸着材層は、上記セル断面において、該正N角形の重心を中心とする半径Rの円を形成する空洞を残すようにして上記セルに付着し、上記触媒成分層は、上記セル断面において、上記半径Rの空洞の一部を占有するように、上記炭化水素吸着材層上にはほぼ円環状に付着し、上記重心からセル角に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離Rcと上記重心からセル辺に付着した炭化水素吸着材

層までの最短距離Rfとの比（ R_c/R_f ）が、 $(R_c/R_f) \leq 1.7$ であることを特徴とする。

【0015】本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記正N角形がN=3の正三角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（ R_c/R_f ）が、 $(R_c/R_f) \leq 1.6$ であることを特徴とする。また、上記正N角形がN=4の正四角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（ R_c/R_f ）が、 $(R_c/R_f) \leq 1.3$ であるものも好適である。さらに、上記正N角形がN=5以上の正多角形であり、上記最短距離Rcと最短距離Rfとの比（ R_c/R_f ）が、 $(R_c/R_f) \leq 1.1$ であるものも好適である。

【0016】さらに、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記正三角形の面積S3と、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積Sfとの面積比S3/Sfが、 $S3/Sf \geq 1.67$ であることを特徴とする。また、上記正四角形の面積S4と、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積Sfとの面積比S4/Sfが、 $S4/Sf \geq 1.28$ であるものも好適である。また、上記正N角形がN=5以上の正多角形であり、この正多角形の面積SNと、上記最短距離Rfを半径とする内接円の面積SCとの面積比SN/Sfが、 $SN/Sf \geq 1.1$ であるものも好適である。

【0017】さらにまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記重心からセル辺までの最短距離YとRfとの差（ $Y-R_f$ ）が、 $(Y-R_f) \geq 35\mu m$ を満足する炭化水素吸着材層の体積が、上記モノリス担体全体における炭化水素吸着材層の体積全体の50%以上を占有することを特徴とする。

【0018】さらに、本発明の他の排気ガス浄化用触媒は、セル断面がほぼ正N角形（Nは3以上の自然数を示す）をなすモノリス担体に、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と、パラジウム（Pd）、白金（Pt）及びロジウム（Rh）から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属を含有する触媒成分層とを順次積層して成る一体構造型排気ガス浄化用触媒であって、上記炭化水素吸着材層は、上記セル断面において、該正N角形の重心を中心とする半径Rの円を形成する空洞を残すようにして上記セルに付着し、上記触媒成分層は、上記セル断面において、上記半径Rの空洞の一部を占有するように、上記炭化水素吸着材層上にはほぼ円環状に付着し、上記重心からセル角までの距離Xと上記重心からセル辺までの最短距離Yとの比（ $X-R_c/Y-R_f$ ）が、 $1 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 40$ であることを特徴とする。

【0019】さらにまた、本発明の他の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記正N角形がN=3の正三角形であり、上記距離Xと最短距離Yとの比（ $X-R_c/Y-R_f$ ）が、 $1 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 25$ であるものも好適である。また、上記正N角形がN=4の正四角

形であり、上記距離 X と最短距離 Y との比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 10$ であるものも好適である。さらにまた、上記正 N 角形が $N=5$ 以上の正多角形であり、上記距離 X と最短距離 Y との比 $(X-Rc/Y-Rf)$ が、 $1 \leq (X-Rc/Y-Rf) < 2$ であるものも好適である。

【0020】また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記炭化水素吸着材層のゼオライトが、 $Si/2Al$ 比が10~500のH型 β -ゼオライトを含むことを特徴とし、更に、鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジウム、リン、ホウ素及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。

【0021】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記炭化水素吸着材層が、MFIゼオライト、Y型ゼオライト、USYゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、A1PO4及びSAPOから成る群より選ばれた少なくとも1種のものを含有することを特徴とし、更に、白金、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、セリウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を金属換算で1~40モル%含むジルコニウム酸化物と、アルミナを含むことが好ましい。

【0022】また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記触媒成分層が、セリウム、ジルコニウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を金属換算で1~10モル%含むアルミナと、ジルコニウム、ネオジウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を金属換算で1~40モル%含むセリウム酸化物を含有することを特徴とし、更に、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有することが望ましい。

【0023】更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の更に他の好適形態は、上記触媒成分層が、三元浄化能を有し、且つアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有することを特徴とする。また、本発明では、上記触媒成分層の上に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、セリウム、ジルコニウム及びランタンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を金属換算で1~40モル%含むジルコニウム酸化物を含有する他の触媒成分層を積層してもよい。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を示す。上述の如く、本発明の排気ガス浄化用触媒は、セル断面の形状がほぼ正 N 角形をなすモノリス担体に、炭化水素の吸着に

有効なゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層を被覆し、このHC吸着材層上に、Pd、Pt又はRh及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属含む触媒成分層(三元層)を更に積層して成る。

【0025】このように、モノリス担体上にHC吸着材であるゼオライト層、その上に三元層を設けることで、ゼオライトから脱離してくるHCの後処理の効率化が図れる。また、かかるモノリス担体としては、セルの断面形状がほぼ正 N 角形、好ましくは、正三角形、正四角形、正五角形、正六角形及び正八角形であるハニカム状担体を用いることができる。

【0026】図1に、本発明の排気ガス浄化用触媒の代表例として、セル断面形状が正四角形のモノリス担体を用いた場合の触媒構成を示す。同図において、HC吸着材層であるゼオライト層1は、断面形状が正四角形のセル4に対し、該正四角形の重心近傍を中心とした半径 R のほぼ円形の空洞が残るように形成されており、更にこのゼオライト層1上に、三元層2が同様に形成され、この三元層2にて、ほぼ円形の空洞であるガス通過部3が規定されている。

【0027】本発明は、図1に示したようなHC吸着材層1の断面形状、特に層厚みを調整することにより、セル内から脱離するHCの拡散性(速度)を制御してHCの吸着・脱離性能を向上し、更にはHC浄化性能をも改善しようとするものである。ここで、図4において、セル断面形状を規定している正四角形の重心からセル角に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離を Rc とし、この重心からセル辺に付着した炭化水素吸着材層までの最短距離を Rf とする。そして、この配置関係を正 N 角形の場合に拡張すると、本発明の排気ガス浄化用触媒では、HC吸着材層が、両者の比 (Rc/Rf) が、 $(Rc/Rf) \leq 2$ にあるような関係を満足する。 (Rc/Rf) が2を超えると、セル辺部分の吸着材層の厚さが確保できず、HCの脱離が速くなる。

【0028】以下、上記比 (Rc/Rf) の値をセル断面形状ごとに具体的に説明する。まず、図3に示すようにセル断面形状がほぼ正三角形の場合、上記 (Rc/Rf) は、 $(Rc/Rf) \leq 1.6$ であることが好ましい。1.6を超えると、吸着層の厚みが不十分で脱離が速い。また、図4に示すようにセル断面形状がほぼ正四角形の場合には、上記 (Rc/Rf) は、 $(Rc/Rf) \leq 1.3$ であることが好ましい。1.3を超えると、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため好ましくない。また、図5には正六角形の場合を示すが、セル断面形状がほぼ正五角形以上の正多角形の場合には、上記 (Rc/Rf) は、 $(Rc/Rf) \leq 1.1$ であることが好ましい。1.1を超えると、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため好ましくない。

【0029】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒において、HC吸着・脱離能特性を更に有効に発現させるため

には、セル断面形状をほぼ正三角形とし、この正三角形の面積 S_3 と、上記最短距離 R_f を半径とし該正三角形の辺に内接する円の面積 S_f との比を、 $S_3/S_f \geq$

1.67とすることが好ましい。1.67未満では、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため、好ましくない。また、セル断面形状をほぼ正四角形とし、この正四角形の面積 S_4 と、上記最短距離 R_f を半径とし該正四角形の辺に内接する円の面積 S_f との比を、 $S_4/S_f \geq$ 1.28とすることが好ましい。1.28未満では、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため、好ましくない。また、セル断面形状が $N=5$ 以上の正 N 角形の場合には、この多角形の面積 S_N と、その内接円の面積 S_f との比が、 $S_N/S_f \geq 1.1$ であることが好ましい。1.1未満では、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎて好ましくない。

【0030】更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、図6～図8に示すように、上記重心からセル辺までの最短距離 Y と半径 R_f 、即ち正 N 角形の重心からセル辺部分のHC吸着材層の表面までの距離、との差($Y-R_f$)が $35\mu m$ 以上であり、且つこのような関係を満足するHC吸着材層領域の体積が、モノリス担体全体におけるHC吸着材層の全体積の50%以上を占有することが好ましい。このように、HC吸着材層の厚み形状を制御することにより、HC脱離が有効に遅延化され、脱離HCの浄化性能をいっそう向上できる。上記差($Y-R_f$)が $35\mu m$ 未満では、HC吸着材層のHC保持力が小さくなり、上部に配置された三元層での十分な浄化性能が得られないことがある。一方、HC吸着材層の厚み分布が偏ってしまい、上記HC吸着材層領域の体積占有率が50%未満になると、HCの脱離が速くなって十分な浄化性能が得られないことがある。

【0031】次に、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の態様につき説明する。図7において、セル断面形状を規定している正四角形の重心からセル角までの距離を X とし、この重心からセル辺までの距離を Y とする。なお、半径 R は上述如くガス通過部を規定する半径である。そして、この配置関係を正 N 角形の場合に拡張すると、本発明の排気ガス浄化用触媒では、HC吸着材層が、両者の比($X-R_c/Y-R_f$)が、 $1.0 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 4.0$ の範囲内にあるような関係を満足する。 $(X-R_c/Y-R_f)$ が1.0未満では、セルの空洞が閉塞し、排圧が高くなり、4.0以上では、吸着材層の厚さが確保できず、HCの脱離が速くなる。

【0032】以下、上記比($X-R_c/Y-R_f$)の値をセル断面形状ごとに具体的に説明する。まず、図6に示すようにセル断面形状がほぼ正三角形の場合、上記($X-R_c/Y-R_f$)は、 $1 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 2.5$ であることが好ましい。2.5以上では、吸着材層の厚さが確保できず、HCの脱離が速くなる。また、図7に示すようにセル断面形状がほぼ正四角形の場

合には、上記($X-R_c/Y-R_f$)は、 $1 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 1.0$ であることが好ましい。1.0以上では、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため好ましくない。更に、図8には正六角形の場合を示すが、セル断面形状がほぼ正 N 角形の場合には、上記($X-R_c/Y-R_f$)は、 $1 \leq (X-R_c/Y-R_f) < 2$ であることが好ましい。2以上では、吸着材層の厚みが不十分で脱離が速すぎるため好ましくない。

【0033】次に、上述したHC吸着材層や触媒成分層(三元層)に用いる成分などについて説明する。まず、HC吸着材層に用いるゼオライト種は、HC吸着・脱離能特性を発揮すれば十分であり特に限定されるものでないが、 $S_i/2A1$ 比が10～500のH型 β -ゼオライトを主成分とすることが好ましい。かかるH型 β -ゼオライトを主成分とすれば、耐久後の構造変化や性能劣化を低減できるため、脱離速度の遅延化を促進することができる。なお、 $S_i/2A1$ 比が500を超えると、効果が飽和し、それ以上の構造安定性は望めず、1.0未満では、構造安定性に欠け、好ましくない。

【0034】ここで、ゼオライトを用いたHC吸着触媒による吸着・浄化では、排気ガス中のHC種分布とゼオライトの有する細孔径との間に相関があるため、最適な細孔径を持つゼオライトを選定する必要がある。従来は、MFI(ZSM5)をメインとし、これに他の細孔径を有するゼオライト(例えば、USY等)をブレンドして細孔分布を調整していたが、耐久後にはゼオライト種によって細孔径の歪みや吸着・脱離特性が異なるため、排気ガスHC種の吸着が不十分になるという技術的課題があった。これに対し、本発明では、細孔径の異なる2種類の細孔径を有する β -ゼオライトを用いてもよく、 β -ゼオライトを主成分として採用することで、耐久による歪みも少なくでき、細孔分布を初期から耐久後まで広く保持できるため、従来法に比べて吸着・脱離特性を向上させることができる。

【0035】また、本発明においては、上記 β -ゼオライトと異種のゼオライトなどをHC吸着材層に併用して、排ガスHCの多種分子径に対して幅広い吸着能を発現させることができ、かかる異種のゼオライトなどとしては、MFIゼオライト、Y型ゼオライト、USYゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、A型ゼオライト、X型ゼオライト、 $AlPO_4$ 又は $SAPO$ 及びこれらの任意の組み合わせに係るものを例示することができる。これらのゼオライトなどは、排気ガス中のHC種の組成比に応じてゼオライト種の細孔分布を変化させ、吸着能を向上させる。また、 β -ゼオライトとこれらゼオライト種などを共存させることにより、吸着可能なHC種の範囲が更に広がる。即ち、吸着したいHC種に対して、適切なゼオライト種を組合せることができ、多種のHCを有効に吸着できる。

【0036】更に、HC吸着材層のゼオライトには、パ

ラジウム(Pd)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、銀(Ag)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ネオジウム(Nd)、リン(P)、ホウ素(B)又はジルコニウム(Zr)又はこれらの任意の組み合わせに係る元素を含有させることが好ましい。ゼオライトはH型でも十分な吸着能力を有するが、Pd、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Y、La、Ce、Nd、P、B及びZr等をイオン交換法、含浸法及び浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、吸着特性、脱離抑制能やゼオライトの耐久性をさらに向上させることができる。また、吸着可能なHC種の範囲が広くなり、より多種のHCを有効に吸着できる。

【0037】更にまた、HC吸着材層には、Pt、Pd又はRh及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属と、Ce、Nd又はLa及びこれらの任意の組み合わせに係る元素を金属換算で1~40モル%含むジルコニウム酸化物と、アルミナとを含有させることが望ましく、この場合、貴金属としてはRhを用いることが好ましい。本発明の排気ガス浄化用触媒においては、後述する触媒成分層(三元層)が主として脱離HCの浄化を担うが、かかる貴金属やジルコニウム酸化物を含有させることにより、HC吸着材層にも脱離HCの浄化性能を付与することができ、本発明の排気ガス浄化用触媒全体における脱離HCの浄化性能を向上することができる。

【0038】次に、上述の触媒成分層(三元層)は、Pt、Pd及びRh等の貴金属を含有するが、浄化効率向上のため表面積を増大すべく、これら以外にもアルミナを含有することが好ましい。特に、高温耐久後のアルミナの構造安定性を高め、 α -アルミナへの相転移やBET比表面積の低下を抑制するため、上記アルミナには、セリウム、ジルコニウム又はランタン及びこれらの任意の組み合わせに係る金属を金属換算で1~10モル%含有させることが好ましい。1モル%未満では十分な添加効果が得られず、10モル%を超えると添加効果は飽和してしまう。かかるアルミナの使用量は、代表的に触媒1Lあたり10~200gである。10g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、200gより多く使用しても触媒性能は飽和し、顕著な改良効果は得られない。

【0039】また、上記触媒成分層には、上述の成分以外にも、セリウム酸化物を加えることができる。このセリウム酸化物としては、ジルコニウム、ネオジウム又はランタン及びこれらの任意の混合物を金属換算で1~40モル%、その残部としてセリウム酸化物を金属換算で60~99モル%含むものを用いることが好ましい。このようなセリウム酸化物を含有させることにより、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し、貴金属の酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとすることで、触媒性能

の低下を抑制できる。また、貴金属としてPdを用いた場合には、Pdの化学状態変化による触媒性能の低下を抑制できる。なお、含有量を1~40モル%としたのは、セリウム酸化物にジルコニウム等の元素を添加して、セリアの酸素放出能やBET比表面積、熱安定性を顕著に改良するためであり、1モル%未満ではセリアの場合と変わらず、上記した元素の添加効果が現れず、40モル%を超えるとこの効果が飽和若しくは逆に低下することがある。

【0040】更に、上記触媒成分層には、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有させることが好ましい。使用可能なアルカリ金属及びアルカリ土類金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)が挙げられる。これらを触媒成分層に含有させると、リッチ雰囲気下でのHC吸着被毒作用を緩和し、また貴金属のシタリングを抑制するため、低温活性や還元雰囲気での活性を更に向上することができ、耐久後の脱離HCの浄化性能を向上できる。その含有量は、触媒1L当たり1~40gとすることが望ましく、1g未満ではHC類の吸着被毒や貴金属のシタリングを抑制できず、40gを超えても優位な増量効果が得られず、逆に性能を低下させることがある。

【0041】上述のように、本発明の排気ガス浄化用触媒は、ゼオライトを主成分とするHC吸着材層と、その上に積層される貴金属を含む触媒成分層とを必須の構成層とするが、これ以外にも、触媒成分層と同等の他の触媒成分層(第3の層)を該触媒成分層の上に最表層として積層することができる。かかる他の触媒成分層にも、上述した貴金属、アルミナ、ジルコニウム酸化物、セリウム酸化物、並びにアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有させることができるが、特に上記ジルコニア酸化物や、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有させることが好ましい。

【0042】上述のように、上記ジルコニア酸化物は、Ce、Nd又はLa及びこれらの混合元素を金属換算で1~40モル%含有し、残部がジルコニアであるが、これら元素の添加によって、ジルコニアの酸素放出能やBET比表面積、熱安定性が顕著に改善されているものである。添加元素が1モル%未満では、ジルコニアのみの場合と変わりがなく、40モル%を超えると元素の添加効果が飽和することがある。他の触媒成分層にかかるジルコニウム酸化物を含有させると、このジルコニウム酸化物がリッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出して、貴金属の酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとすることで、触媒性能の低下が抑制される。

【0043】なお、上述した触媒成分層及び/又は他の触媒成分層には、Ptを含有させることが好ましい。PtをPd又はRhと共存させることによって、触媒成分

の耐被毒性を更に向上することができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0045】(実施例1) β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2257g、シリカゾル(固形分20%) 1215g、純水3000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をメタル製担体(セル断面形状：正三角形、200セル/50 μm)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成した。この時の塗布量として、焼成後に250g/Lになるまでコーティング作業を繰り返し、触媒-aを得た。

【0046】Ce 1mol%を含むアルミナ粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸又は高速攪拌下で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持アルミナ粉末(粉末a)を得た。この粉末aのPd濃度は8.0%であった。なお、粉末aには、ランタン、ジルコニウム、ネオジウム等が含まれてもよい。

【0047】La 1mol%及びZr 32mol%含有セリウム酸化物粉末に、ジニトロジアミンパラジウム水溶液を含浸又は高速攪拌下で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b)を得た。この粉末aのPd濃度は2.0%であった。

【0048】上記Pd担持アルミナ粉末(粉末a) 530g、Pd担持セリウム酸化物粉末(粉末b) 235g、硝酸酸性アルミナゾル350g(ペーマイトアルミナ10%に10%の硝酸を添加することによって得られたゾル)及び炭酸バリウム130gと純水2000gとを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量90g/Lを塗布し、触媒-bを得た。この際、BaはBaOとして10g/Lを含まれる。

【0049】Zr 3%を含むアルミナ粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末(粉末c)を得た。この粉末cのRh濃度は4.0%であった。

【0050】上記Rh担持アルミナ粉末(粉末c) 235g、La 1mol%とCe 20mol%を含有するジルコニウム酸化物粉末50g、硝酸酸性アルミナゾル150gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-bに付着さ

せ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥し、400℃で1時間焼成し、コート層重量30g/Lを塗布し、本実施例の触媒を得た。なお、上記セリウム酸化物粉末、アルミナ粉末にはランタン、ネオジウム等が含まれてもよい。

【0051】(実施例2)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2031g、MFI(ZSM5)粉末226g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0052】(実施例3)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2031g、MFI(ZSM5)粉末113g、USY粉末113g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0053】(実施例4)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2145g、MFI(ZSM5)粉末56g、 AlPO_4 粉末56g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0054】(実施例5)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2145g、MFI(ZSM5)粉末56g、 SAPO_4 粉末56g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0055】(実施例6)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2145g、MFI(ZSM5)粉末56g、モルデナイト粉末56g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0056】(実施例7)ゼオライトとして、 β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$) 2145g、MFI(ZSM5)粉末56g、フェリエライト粉末28g、A型ゼオライト粉末28g、シリカゾル(固形分20%) 1215gを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0057】(実施例8) β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$)粉末に、Pdを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、Pd担持MFI粉末(Pd濃度0.5%)を得た。MFI粉末の代わりに、Pd担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0058】(実施例9) β -ゼオライト粉末(H型、 $\text{Si}/2\text{Al}=75$)粉末に、Pを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、P

担持MFI粉末(Pd濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、P担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0059】(実施例10) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、Caを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、Ca担持 β -ゼオライト粉末(Ca濃度0.2%)を得た。MFI粉末の代わりに、Ca担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0060】(実施例11) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、Mgを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、Mg担持 β -ゼオライト粉末(Mg濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、Mg担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0061】(実施例12) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、Laを含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、La担持 β -ゼオライト粉末(La濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、La担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0062】(実施例13) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、B(ホウ素)を含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、B担持 β -ゼオライト粉末(B濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、B担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0063】(実施例14) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、Ag(銀)を含浸担持し、150℃で24時間乾燥した後、450℃で1時間焼成し、Ag担持 β -ゼオライト粉末(B濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、Ag担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0064】(実施例15) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)粉末に、P、Ca、Zr、Laを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したP-Ca-Zr-La担持MFI粉末(各金属濃度0.1%、総金属濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、P-Ca-Zr-La担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0065】(実施例16) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、P、Mg、Zr、Ceを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したP-Mg-Zr-

Ce担持 β -ゼオライト粉末(各金属濃度0.1%、総金属濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、P-Mg-Zr-Ce担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0066】(実施例17) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)に、B、Ca、La、Ndを逐次含浸、乾燥、焼成により担持したB-Ca-La-Nd担持 β -ゼオライト粉末(各金属濃度0.1%、総金属濃度0.4%)を得た。MFI粉末の代わりに、B-Ca-La-Nd担持 β -ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0067】(実施例18) Zr3%を含むアルミナ粉末に、硝酸ロジウム水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Rh担持アルミナ粉末(粉末d)を得た。この粉末dのRh濃度は2.0%であった。Ce2モル%を含むアルミナ粉末に、ジニトロジアミン白金水溶液を含浸或いは高速攪拌中で噴霧し、150℃で24時間乾燥した後、400℃で1時間、次いで、600℃で1時間焼成し、Pt担持を含むアルミナ粉末(粉末e)を得た。この粉末eのPt濃度は2.0%であった。上記Rh担持アルミナ粉末d117.5g、Pt担持ジルコニウム酸化物粉末(粉末e)117.5g、La1モル%とCe20モル%を含有するジルコニウム酸化物粉末50g、硝酸酸性アルミナゾル150gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-bに塗布する以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0068】(実施例19) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)2257g、シリカゾル(固形分20%)1215g、純水3000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体(セル断面形状:正四角形、200セル/10ミル)に塗布する以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0069】(実施例20) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)2257g、シリカゾル(固形分20%)1215g、純水3000gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体(セル形状:四角形、300セル/6ミル)に塗布(焼成後の塗布量は200g/L)する以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0070】(実施例21) β -ゼオライト粉末(H型、 $Si/2Al=75$)2257g、シリカゾル(固形分20%)1215g、純水3000gを磁性ボール

ミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（セル形状：六角形、400セル/6ミル）に塗布（焼成後の塗布量は200g/L）する以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0071】（実施例22）Pd担持アルミナ粉末（粉末a）530g、Pd担持セリウム酸化物粉末（粉末b）235g、硝酸酸性アルミナゾル350g、炭酸バリウム130g、Rh担持アルミナ粉末（粉末c）235g、La1モル%とCe20モル%を含有するジルコニウム酸化物粉末50g、硝酸酸性アルミナゾル150gを磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリー液を上記コート触媒-aに付着させる以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0072】（比較例1） β -ゼオライトを含む炭化水素吸着材層の塗布量を、焼成後に50g/Lとする以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0073】（比較例2） β -ゼオライトを含む炭化水素吸着材層の塗布量を、焼成後に50g/Lとする以外は、実施例19と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0074】（比較例3） β -ゼオライトを含む炭化水素吸着材層の塗布量を、焼成後に50g/Lとする以外は、実施例20と同様の操作を繰り返して本例の触媒を

得た。

【0075】（比較例4） β -ゼオライトを含む炭化水素吸着材層の塗布量を、焼成後に50g/Lとする以外は、実施例21と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0076】（比較例5）炭化水素吸着材層のゼオライト種として、A型ゼオライトのみを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0077】（比較例6）炭化水素吸着材層のゼオライト種として、USYのみを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0078】（比較例7）炭化水素吸着材層のゼオライト種として、MFIのみを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0079】（比較例8）Baを含有しないこと以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0080】（比較例9）Baを50g/L含有すること以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して本例の触媒を得た。

【0081】上述した実施例1～22の触媒仕様などを表1及び表2に示し、比較例1～9の触媒仕様などを表3及び表4に示す。

【0082】

【表1】

| 触媒 | セオノ作種 | セオノ作種の組成 | セオノ作種への担持金属種 | セオノ作量 (g/l) | 貴金属仕様 | | |
|-------|---------------------------|------------|-------------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | | | | Pd (g/L) | Pt (g/L) | Rh (g/L) |
| 実施例1 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例2 | β , MFI | 80/10 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例3 | β , MFI, USY | 80/5/5 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例4 | β , MFI, APO | 95/2.5/2.5 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例5 | β , MFI, SAPO | 95/2.5/2.5 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例6 | β , MFI, モルテナイト | 95/2.5/2.5 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例7 | β , MFI, フェライイト, A型 | 95/2.5/2.5 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例8 | β | 100 | Pd | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例9 | β | 100 | P | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例10 | β | 100 | Ca | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例11 | β | 100 | Mg | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例12 | β | 100 | La | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例13 | β | 100 | B | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例14 | β | 100 | Ag | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例15 | β | 100 | P, Ca, Zr, La | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例16 | β | 100 | P, Mg, Zr, Ce | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例17 | β | 100 | B, Ca, La, Ce, Nd | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例18 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0.47 | 0.47 |
| 実施例19 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例20 | β | 100 | — | 200 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例21 | β | 100 | — | 200 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 実施例22 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |

【0083】

【表2】

| 触媒 | 7L溶令濃 / 7L加土類金属 (g/L) | セル形状 | 担体のセル数 (セル数/ml) | Rc/Rf (-) | (X-Rc/Y-Rf) (-) | SN/Sf (-) | セル内フラット部 セオライト平均 厚み (μ m) | コート層50 μ m 以上部分の 割合 (%) |
|-------|-----------------------------|------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|---|--------------------------------------|
| 実施例1 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 52 |
| 実施例2 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 17.2 | 1.87 | 75 | 50 |
| 実施例3 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.5 | 11.0 | 1.99 | 75 | 53 |
| 実施例4 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.4 | 12.6 | 1.99 | 75 | 51 |
| 実施例5 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 6.8 | 2.12 | 75 | 53 |
| 実施例6 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 52 |
| 実施例7 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 51 |
| 実施例8 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 50 |
| 実施例9 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 53 |
| 実施例10 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 52 |
| 実施例11 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 52 |
| 実施例12 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.7 | 22.0 | 1.83 | 75 | 52 |
| 実施例13 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 21.1 | 1.85 | 75 | 52 |
| 実施例14 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 17.2 | 1.87 | 75 | 52 |
| 実施例15 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 12.7 | 1.92 | 75 | 52 |
| 実施例16 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 9.4 | 1.99 | 75 | 51 |
| 実施例17 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 10.3 | 1.97 | 75 | 51 |
| 実施例18 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.6 | 11.4 | 1.94 | 75 | 50 |
| 実施例19 | BaO(10g/L) | 四角形 | 200セル/103 μ m | 1.3 | 9.6 | 1.34 | 150 | 70 |
| 実施例20 | BaO(10g/L) | 四角形 | 300セル/63 μ m | 1.1 | 9.1 | 1.41 | 150 | 75 |
| 実施例21 | BaO(10g/L) | 六角形 | 400セル/63 μ m | 1.1 | 1.7 | 1.14 | 150 | 78 |
| 実施例22 | BaO(10g/L) | 三角形 | 200セル/50 μ m | 1.3 | 19.7 | 1.92 | 75 | 52 |

【0084】

【表3】

| 触媒 | セオライト種 | セオライト種の 組成 | セオライトへの 担持金属種 | セオライト量 (g/L) | 貴金属仕様 | | |
|------|---------|---------------|------------------|-----------------|----------|----------|----------|
| | | | | | Pd (g/L) | Pt (g/L) | Rh (g/L) |
| 比較例1 | β | 100 | — | 50 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例2 | β | 100 | — | 50 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例3 | β | 100 | — | 50 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例4 | β | 100 | — | 50 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例5 | A | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例6 | USY | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例7 | Mi7 | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例8 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |
| 比較例9 | β | 100 | — | 250 | 4.71 | 0 | 0.94 |

【0085】

【表4】

| 触媒 | 7%白金/7%土類金属 (g/L) | セル形状 | 担体のセル数 (セル数/ml) | Rc/Rf (-) | (X-Rc/Y-Rf) (-) | SN/Sf (-) | セル内フラット部を有する平均厚み (μm) | コート層50μm以上部分の割合 (%) |
|------|-------------------|------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------------|---------------------|
| 比較例1 | BaO(10g/l) | 三角形 | 200セル/50μm | 1.7 | 57.6 | 1.79 | 25 | 0 |
| 比較例2 | BaO(10g/l) | 四角形 | 200セル/10ミル | 1.3 | 13.7 | 1.31 | 25 | 0 |
| 比較例3 | BaO(10g/l) | 四角形 | 300セル/6ミル | 1.4 | 10.1 | 1.31 | 25 | 0 |
| 比較例4 | BaO(10g/l) | 六角形 | 400セル/6ミル | 1.1 | 4.1 | 1.07 | 25 | 0 |
| 比較例5 | BaO(10g/l) | 三角形 | 200セル/50μm | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 50 |
| 比較例6 | BaO(10g/l) | 三角形 | 200セル/50μm | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 51 |
| 比較例7 | BaO(10g/l) | 三角形 | 200セル/50μm | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 53 |
| 比較例8 | なし | 三角形 | 200セル/50μm | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 52 |
| 比較例9 | BaO(50g/L) | 三角形 | 200セル/50μm | 1.5 | 20.5 | 1.87 | 75 | 51 |

【0086】各実施例及び比較例の触媒について、図2の評価システムを用い、HC浄化特性評価（LA-4のA-bag）を下記評価条件で行った。本評価システムは、エンジンの排気下流側に三元触媒5を配置し、さらにその下流側に各例の触媒を配置して成る。さらに、表

〔耐久条件〕

エンジン排気量 3000cc
 燃料 ガソリン（日石ダッシュ）
 触媒入口ガス温度 650℃
 耐久時間 100時間

〔性能評価条件〕

触媒容量 三元触媒1. 3L+HC吸着触媒2. 6L
 評価車両 日産自動車株式会社製 直列4気筒 2.0Lエンジン
 エンジン始動時に排出される（触媒入口のガス中の）炭化水素
 炭素数 C2~C3 21.0%
 C4~C6 33.0%
 C7~C9 40.0%

【0088】

2及び表4中に、 R_c/R_f 、 $(X-R_c)/(Y-R_f)$ 、及び SN/S_f におけるの平均値の例を示す。以下にHC浄化特性評価の条件を示し、その結果を表5及び表6に示す。

【0087】

【表5】

| 触媒 | HC吸着率 (%) | 吸着HC浄化率 (%) | コールドHC低減率 (%) |
|-------|--------------|----------------|------------------|
| 実施例1 | 76 | 55 | 43 |
| 実施例2 | 77 | 56 | 43 |
| 実施例3 | 78 | 58 | 44 |
| 実施例4 | 77 | 57 | 44 |
| 実施例5 | 77 | 56 | 43 |
| 実施例6 | 78 | 57 | 44 |
| 実施例7 | 77 | 56 | 43 |
| 実施例8 | 77 | 58 | 45 |
| 実施例9 | 78 | 59 | 46 |
| 実施例10 | 78 | 59 | 46 |
| 実施例11 | 77 | 58 | 45 |
| 実施例12 | 79 | 58 | 46 |
| 実施例13 | 77 | 57 | 44 |
| 実施例14 | 77 | 57 | 44 |
| 実施例15 | 78 | 58 | 45 |
| 実施例16 | 78 | 59 | 46 |
| 実施例17 | 79 | 59 | 47 |
| 実施例18 | 76 | 60 | 46 |
| 実施例19 | 76 | 60 | 46 |
| 実施例20 | 77 | 59 | 45 |
| 実施例21 | 77 | 59 | 45 |
| 実施例22 | 76 | 59 | 45 |

【0089】

【表6】

| 触媒 | HC吸着率 (%) | 吸着HC浄化率 (%) | コールドHC低減率 (%) |
|------|--------------|----------------|------------------|
| 比較例1 | 70 | 15 | 11 |
| 比較例2 | 70 | 15 | 11 |
| 比較例3 | 71 | 16 | 11 |
| 比較例4 | 71 | 17 | 12 |
| 比較例5 | 33 | 9 | 3 |
| 比較例6 | 51 | 13 | 7 |
| 比較例7 | 63 | 15 | 9 |
| 比較例8 | 76 | 39 | 30 |
| 比較例9 | 45 | 55 | 25 |

【0090】表5及び表6より、比較例に比べ実施例では、触媒活性が高く、HC浄化効率、特にコールドHC

浄化効率に優れることが分かる。即ち、実施例では、セル内フラット部ゼオライト厚みが $50\mu\text{m}$ 以上となるようなゼオライト層の体積占有率が 50% 以上になるように制御したが、かかるコート層構造により、ゼオライト層と三元層との最適化が図られ、HCの吸着・脱離・浄化のサイクルが有効に実現されることが分かった。

【0091】また、実施例では、ゼオライト層の上にPdとRhの共存層を設けたり、ゼオライト層の上にPd層、その上にRh層を設け、いずれか一方の層又は両層にPtを添加できるコート層構造を採用した。かかるコート層構造によって、低温で脱離してくるHCを有効に浄化でき、また、理論空燃比より僅かにリッチにシフトした排ガスが流れてきても、HC、CO及びNO_xをバランス良く浄化できた。更に、Ptの添加により耐被毒性を向上できる。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ゼオライトを主成分とする炭化水素吸着材層と貴金属を含有する触媒成分層とを一体構造型担体に積層し、かかる炭化水素吸着材層の厚さを適切に制御することとしたため、内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排ガス中のHCを効率良く浄化できる排ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【図2】排ガス浄化用触媒を評価するために用いたエンジンの排気系を示すシステム図である。

【図3】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【図4】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【図5】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【図6】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

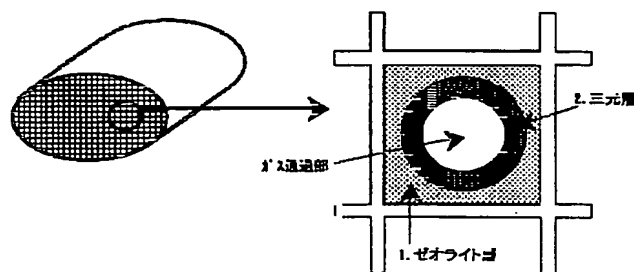
【図7】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【図8】本発明の排ガス浄化用触媒のコート層構造を示す断面図である。

【符号の説明】

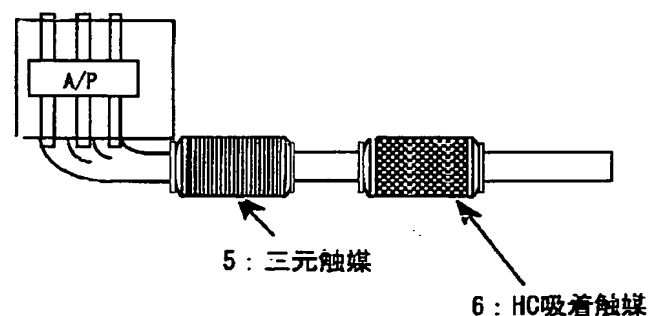
- 1 ゼオライト層
- 2 三元層（触媒成分層）
- 3 ガス通過部
- 4 セル
- 5 三元触媒
- 6 各例の触媒

【図1】



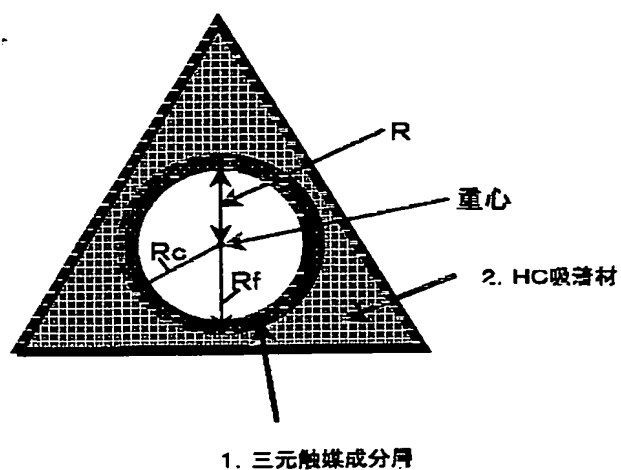
ウオッシュコート層構造

【図2】

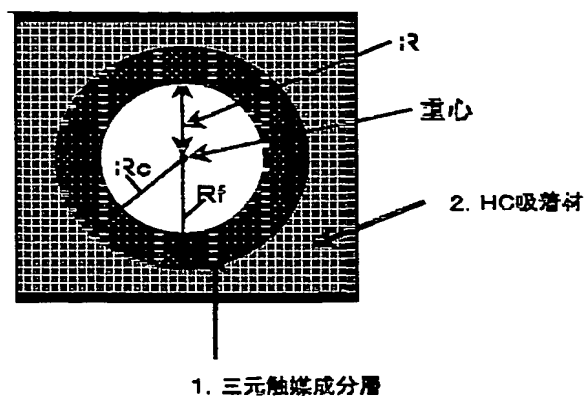


評価システム1

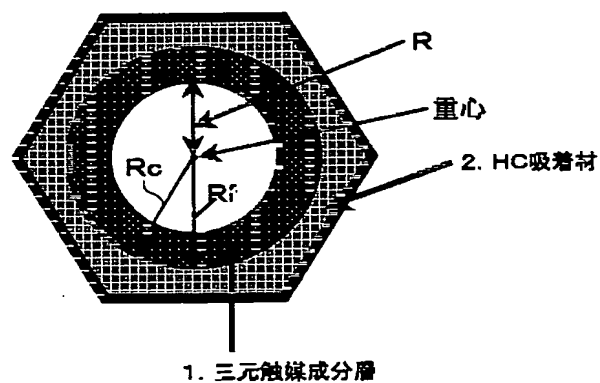
【圖3】



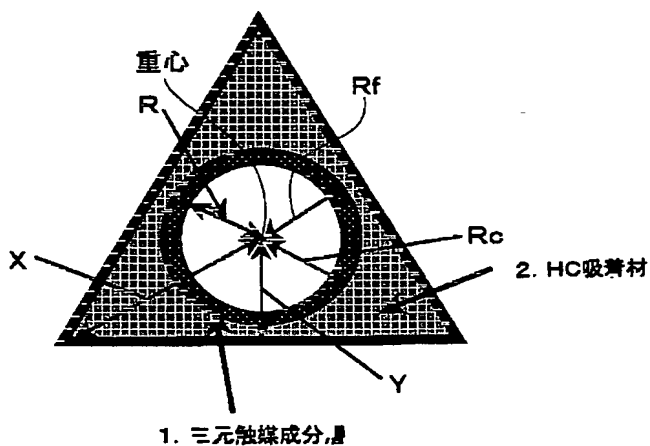
【圖4】



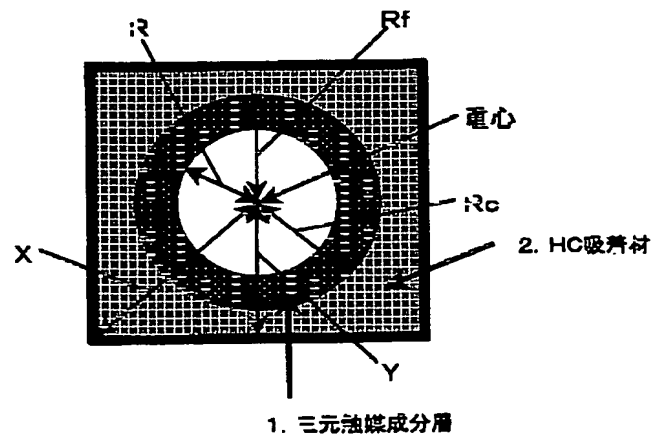
【圖5】



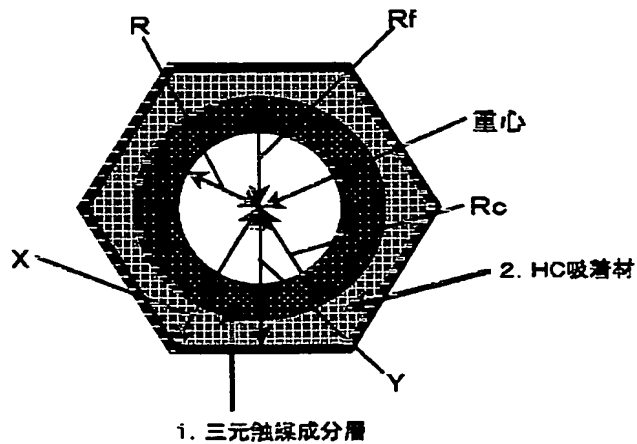
【圖6】



【圖7】



【圖8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

B 0 1 J 29/80

F 0 1 N 3/28

3 0 1 P

F 0 1 N 3/08

3 0 1 A

3/24

B 0 1 D 53/34

Z A B B

3/28

3 0 1

53/36

1 0 4 B